

## PROCEDE DE PREPARATION D'UN REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE INTEGRE DANS LE TRAITEMENT THERMIQUE D'UN VITRAGE

5

La présente invention a trait aux vitrages munis d'un revêtement à propriétés photocatalytiques, du type comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase.

Plusieurs techniques sont connues pour la préparation d'un tel revêtement, notamment sur une feuille de verre, en vue d'obtenir un produit à qualité optique élevée. Sont disponibles par exemple un procédé sol-gel consistant en un dépôt de précurseur de dioxyde de titane en solution, puis chauffage de manière à former le dioxyde cristallisé sous forme anatase, un procédé de pyrolyse notamment en phase gazeuse (Chemical Vapour Deposition – CVD -), dans laquelle des précurseurs du dioxyde de titane en phase gazeuse sont mis en contact avec le substrat chaud, éventuellement en cours de refroidissement, en particulier la face atmosphère d'un verre en sortie de float.

S'avère également particulièrement intéressante au plan de l'industrialisation la pulvérisation cathodique, connue du brevet WO 97/10186. C'est une technique sous vide qui permet, notamment, d'ajuster très finement les épaisseurs et la stoechiométrie des couches déposées. Elle est généralement assistée par champ magnétique pour plus d'efficacité. Elle peut être réactive : on part alors d'une cible essentiellement métallique, ici à base de titane (éventuellement allié à un autre métal ou à du silicium), et la pulvérisation se fait en atmosphère oxydante, généralement un mélange Ar/O<sub>2</sub>. Elle peut aussi être non réactive, on part alors d'une cible dite céramique qui est déjà sous la forme oxydée du titane (éventuellement allié). Le dioxyde de titane produit par pulvérisation cathodique est généralement amorphe ou mal cristallisé et il est nécessaire de le chauffer ultérieurement pour qu'il cristallise sous la forme photocatalytiquement active.

La demande WO 02/24971 décrit le dépôt sur verre de revêtements de dioxyde de titane partiellement cristallisé anatase, par pulvérisation cathodique à pression de travail relativement élevée d'au moins 2 Pa ; dans une première variante, le substrat est à 220-250°C par exemple pendant le dépôt, un recuit

conventionnel à 400°C environ étant ensuite effectué le cas échéant ; dans une deuxième variante, le dépôt est effectué sur substrat à température ambiante, puis l'ensemble est chauffé à 550°C au plus, pendant quelques heures.

Dans l'état actuel des connaissances, si des propriétés particulières nécessitant un traitement thermique de recuit, bombage, trempe ou autre à plus  
5 de 600°C, voire jusqu'à 700 °C dans certains cas, étaient recherchées pour un vitrage à TiO<sub>2</sub> photocatalytique, le spécialiste déposerait inmanquablement le TiO<sub>2</sub> ou ses précurseurs après ce traitement thermique, puis l'activerait ou ferait réagir les précurseurs en appliquant une température plus modérée. En particulier  
10 il est estimé que des températures supérieures à 600 °C favorisent la cristallisation du TiO<sub>2</sub> forme rutil, moins active photocatalytiquement que la forme anatase.

Or les inventeurs ont réussi à obtenir une activité photocatalytique et une qualité optique élevées en cristallisant le dioxyde de titane aux températures des  
15 traitements thermiques classiques du verre, ce qui permet d'obtenir cette cristallisation par la seule trempe, ou autre, et d'éviter une opération ultérieure supplémentaire de chauffage à température plus modérée.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'un matériau à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins  
20 partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 600°C. Il en résulte donc une meilleure intégration de cette préparation dans différents procédés industriels, qui s'en trouvent simplifiés par la suppression d'une opération spécifique de cristallisation à relativement basse température. La durée de ces procédés en est raccourcie  
25 d'autant. Les dispositifs sont réduits car des moyens de chauffage accomplissent simultanément deux fonctions. Finalement, le coût de ces procédés est diminué.

Selon des réalisations préférées et/ou ayant particulièrement motivé l'invention :

- le procédé met en œuvre des températures excédant 630 °C ;
- 30 - il met en œuvre un traitement de trempe et/ou bombage d'un vitrage (c'est-à-dire notamment des températures pouvant atteindre 700 °C).

De manière procurant d'excellents résultats dans les exemples de réalisation ci-dessous, le procédé de l'invention comprend le dépôt d'un revêtement d'oxyde de titane sur une première face d'un premier substrat

transparent ou semi-transparent du type verre, vitrocéramique qui, éventuellement, a été munie au préalable d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles, dont la nature sera décrite en détails dans la suite.

5 Selon d'autres caractéristiques intéressantes du procédé de l'invention :

- il comprend le dépôt, sur la seconde face dudit premier substrat transparent ou semi-transparent ou sur une seconde face appartenant à un second substrat transparent ou semi-transparent, d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles, dont la nature est également détaillée ci-dessous (ainsi le procédé de l'invention permet-il d'obtenir des produits transparents ou semi-transparentes à propriétés mécaniques obtenues par traitement thermique à relativement haute température, et susceptibles de présenter le plus large éventail de fonctionnalités combinées);

10 - ladite mise en œuvre de températures excédant 600 °C est postérieure aux dépôts sur lesdites première et seconde faces (cependant toute autre variante dans laquelle ces températures ne sont pas appliquées après le dépôt sur la seconde face n'est pas exclue de l'invention, pour autant qu'elles le soient après le dépôt sur la première face ; en d'autres termes, le produit de dépôt sur la seconde face peut n'être pas soumis aux températures excédant 600 °C, par exemple en effectuant le dépôt sur la seconde face après mise en œuvre de ces températures ou, dans le cas où la seconde face appartient à un second substrat, celui-ci peut n'être associé au premier –dans un double vitrage, un vitrage feuilleté...- qu'après que celui-ci a été soumis à ces températures –association d'un premier substrat en verre trempé et d'un second en verre non trempé-. Dans le cas contraire, également conforme à l'invention, les produits déposés sur les première et seconde faces sont chauffés simultanément à plus de 600 °C, ce qui peut être avantageux et économique, le second substrat s'il existe étant alors de surcroît lui aussi traité thermiquement) ;

20 - les dépôts sur lesdites première et seconde faces sont effectués par pulvérisation cathodique et avantageusement, dans ce cas, en ligne et simultanément ou quasi-simultanément, selon une direction sensiblement identique et un sens opposé (est notamment visé l'emploi d'une installation de pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique par le dessus et le dessous, désignée communément « sputter up and down », dans laquelle les

première et seconde faces sont horizontales et orientées respectivement vers le haut et le bas, de sorte qu'elles soient mises en contact par des cônes de pulvérisation de direction moyenne verticale descendant –down- pour  $\text{TiO}_2$ , respectivement ascendant –up- pour l'empilement de contrôle thermique ).

- 5 Cependant toute autre orientation des première et seconde faces n'est pas exclue de l'invention : verticale, plus ou moins inclinée.

L'invention a également pour objet une feuille de verre dont une face au moins porte un revêtement d'un matériau comprenant de l'oxyde de titane, caractérisée en ce qu'elle est apte à être ou a été soumise à un traitement  
10 thermique à plus de 600 °C, tel que de trempe et/ou bombage, tout en préservant l'activité photocatalytique et la qualité optique requises pour un vitrage anti-salissure.

En premier lieu le traitement thermique à plus de 600 °C n'affecte pas le produit dans une mesure telle qu'il le rende impropre à une utilisation comme  
15 vitrage anti-salissures ; il a même été constaté non sans surprise que l'activité photocatalytique est comparable, voire meilleure dans certains cas, à celle obtenue à l'issue de traitements thermiques selon l'enseignement de la demande WO 02/24971 sus-mentionnée (par exemple recuit à 500 °C pendant 1 heure).

La mise en œuvre de températures de plus de 600 °C n'est pas non plus  
20 incompatible avec une qualité optique élevée, par laquelle on fait essentiellement référence à l'absence de défauts visibles à l'œil : flou, points ou piquûres, fissures. Avantageusement d'un point de vue industriel, la variation moyenne colorimétrique en réflexion côté revêtement photocatalytique induite par ce traitement thermique,  $\Delta E$ , est d'au plus 2,8, de préférence d'au plus 2,3 ; cela exprime le fait que la  
25 colorimétrie en réflexion du produit final est proche de celle du produit de dépôt avant traitement thermique.  $\Delta E$  est calculé par l'équation

$$\Delta E = ( \Delta L^2 + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} )^{1/2}$$

dans laquelle  $\Delta$  exprime la variation d'un paramètre induite par le chauffage, L la clarté,  $a^*$  et  $b^*$  les coordonnées de chromaticité (système de colorimétrie L,  $a^*$ ,  $b^*$  :  
30 les valeurs positives de  $a^*$  vont vers le rouge, les valeurs négatives vers le vert, les valeurs positives de  $b^*$  vont vers le jaune et négatives vers le bleu ; la zone des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  proches de 0 est achromatique).

D'autres objets de l'invention consistent en

- un vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple, comprenant une

feuille de verre telle que décrite précédemment ;

- un vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple, dont au moins une première face d'au moins une première feuille de verre constitutive porte un revêtement d'un matériau à propriétés photocatalytiques, obtenu conformément au procédé de l'invention.

Selon d'autres caractéristiques préférées de ce vitrage :

- sous ledit revêtement d'un matériau à propriétés photocatalytiques, ladite première face porte un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles, comportant au moins une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre susceptible de résulter de l'application de températures excédant 600 °C ( pour cette dernière on connaît  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$  par pulvérisation magnétron,  $\text{SiOC}$  par CVD..., pour d'autres fonctionnalités peuvent être utilisés les empilements et couches prévus ci-dessous pour ladite seconde face, à l'exclusion des couches hydrophiles et hydrophobes, destinées à être en contact avec l'atmosphère) ;

- la seconde face de ladite première feuille de verre ou une seconde face appartenant à une seconde feuille de verre constitutive porte un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles choisis parmi un empilement de contrôle thermique tel qu'anti-solaire, bas-émissif, un empilement ou une couche à fonctionnalité optique telle qu'anti-reflet, de filtration du rayonnement lumineux, de coloration, diffusante, une couche d'un matériau photocatalytique anti-salissure notamment du type à haute activité, une couche hydrophile, une couche hydrophobe, un réseau de fils conducteurs ou une couche conductrice notamment chauffant, d'antenne ou anti-statique, seuls ou en combinaison.

Un autre objet de l'invention est l'application de ce vitrage comme vitrage « auto-nettoyant », notamment anti-buée, anti-condensation et anti-salissures, notamment vitrage pour le bâtiment du type double-vitrage, vitrage pour véhicule du type pare-brise, lunette arrière, vitres latérales d'automobile, rétroviseur, vitrage pour train, avion, bateau, vitrage utilitaire comme verre d'aquarium, vitrine, serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain (abribus, panneau publicitaire...), miroir, écran de système d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, vitrage électrocommandable comme vitrage électrochrome, à cristaux liquides, électroluminescent, vitrage photovoltaïque.

L'invention est illustrée ci-dessous au moyen d'exemples.

### EXEMPLE 1

5 Dans cet exemple on compare la transformation de  $\text{TiO}_2$  amorphe obtenu par pulvérisation magnétron en sa forme active par trempe industrielle d'une part, recuit de  $500^\circ\text{C}$  pendant 1 heure d'autre part.

Est évaluée l'activité photocatalytique à l'issue des deux traitements au moyen du test de photodégradation de l'acide stéarique suivi par transmission  
10 infra-rouge, décrit dans la demande WO 00/75087.

On dépose sur trois échantillons de verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur une couche de 60 nm d'épaisseur de SiOC par pyrolyse en phase gazeuse ( CVD ) comme décrit dans la demande WO 01/32578, et sur trois autres une couche de  $\text{SiO}_2$  de 100 nm d'épaisseur par pulvérisation magnétron.

15 Sur les six échantillons on forme des revêtements de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseurs variables par pulvérisation magnétron à une pression de travail de  $26 \cdot 10^{-3}$  mbar, puis on en évalue l'activité photocatalytique comme indiqué ci-dessus après les deux traitements thermiques précités.

Les résultats sont consignés dans le tableau I ci-dessous.

20

Tableau I

Essai n°	Epaisseur de $\text{TiO}_2$ (nm)	Sous-couche	TAS après trempe ( $10^{-3}\text{cm}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	TAS après 1h à $500^\circ\text{C}$ ( $10^{-3}\text{cm}^{-1}\text{min}^{-1}$ )
1	25	$\text{SiO}_2$	7,9	4,7
2	25	SiOC	10,2	2,3
3	39	$\text{SiO}_2$	11,9	6,2
4	39	SiOC	3,4	7,3
5	146	$\text{SiO}_2$	10,5	1,2
6	19	SiOC	6	3,7

Contrairement à ce qui était attendu, non seulement la trempe industrielle  
25 ne diminue pas de manière rédhibitoire l'activité photocatalytique, mais celle-ci est

au moins comparable à celle résultant des traitements d'activation de  $\text{TiO}_2$  connus de l'état de la technique tel que représenté notamment par WO 02 /24971 déjà cité. En effet l'activité n'est plus faible après trempe que dans l'essai n° 4.

Par conséquent, le  $\text{TiO}_2$  préparé ici est trempable du point de vue de l'activité photocatalytique, même en mettant en œuvre des sous-couches barrières à la diffusion des alcalins du verre d'épaisseurs habituelles.

### EXEMPLE 2

Les essais 1, 3 et 5 ci-dessus , ainsi que les essais n° 7 et 8 caractérisés par des épaisseurs respectives de revêtement photocatalytique obtenu de 27 et 19 nm (même sous-couche barrière de  $\text{SiO}_2$ , mêmes conditions de préparation du  $\text{TiO}_2$  qu'aux essais 1, 3 et 5 ), font l'objet d'une mesure de variation moyenne colorimétrique en réflexion côté revêtement induite par la trempe industrielle,  $\Delta E$ . La signification des différents paramètres dans le système de colorimétrie L,  $a^*$ ,  $b^*$  et l'équation permettant de calculer  $\Delta E$  à partir de  $\Delta L$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  sont telles que décrites ci-dessus.

Les résultats sont consignés dans le tableau II ci-dessous.

20

Tableau II

Essai n°	$\Delta L$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
1	1,02	0,23	-0,46	1,14
3	-0,08	0,77	-2,10	2,24
5	1,40	-0,47	0,91	1,73
7	1,70	-0,57	0,04	1,79
8	1,39	-1,15	-2,09	2,76

Les valeurs de variation moyenne colorimétrique relativement basses, voire dans certains cas idéalement inférieures à 2, expriment une variation de couleur en réflexion côté revêtement photocatalytique faible après trempe industrielle de tous les revêtements, ce qui exclut l'obtention non désirée de produits trempés de colorimétrie en réflexion trop modifiée au cours de la trempe. Il devient plus aisé de prévoir la couleur finale dès avant la trempe.

25

**EXEMPLE 3**

Cet exemple concerne un double vitrage constitué de deux feuilles de verre de 4 mm d'épaisseur entre lesquelles est intercalée une lame d'air de 15 mm d'épaisseur. Dans cet exemple et les suivants, la face 2 du double vitrage, c'est-à-dire la face en contact avec la lame d'air de la feuille de verre destinée à être installée la plus proche de l'atmosphère extérieure (et non de celle destinée à l'être côté intérieur d'un bâtiment), est revêtue d'un empilement de couches de contrôle thermique, fabriqué par pulvérisation magnétron. Ce procédé est particulièrement pratique pour déposer le plus large éventail de natures de couches, en en faisant varier et contrôlant précisément les épaisseurs, à l'échelle industrielle.

Ici cet empilement est bas-émissif c'est-à-dire réfléchissant le rayonnement infra-rouge thermique (longueurs d'onde de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ ) et apte à garder la chaleur à l'intérieur d'un bâtiment par exemple.

On étudie d'un point de vue optique l'association de l'empilement de contrôle thermique en face 2 et d'un empilement obtenu par pulvérisation magnétron et comportant  $\text{TiO}_2$  photocatalytique et sous-couche  $\text{SiO}_2$  barrière à la diffusion des alcalins en face 1, destinée à être en contact avec l'atmosphère extérieure.

Dans la suite on désigne par X, respectivement Y, les empilements bas-émissifs ne différant de celui de l'exemple 2 de la demande EP 0 718 250 A2 qu'en modifiant l'épaisseur de la couche (2) en 25 nm, respectivement des couches (2) en 19 nm et (3) en 29 nm.

Sont testées les quatre compositions de vitrages suivantes, définies ci-dessous uniquement par la feuille de verre côté extérieur :

3a : 4 mm verre/ 36 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / X

3b : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 150 nm  $\text{SiO}_2$ / 4 mm verre/ X

3c : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 75 nm  $\text{SiO}_2$ / 9 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 63 nm  $\text{SiO}_2$ / 4 mm verre/ X

3d : (même empilement photocatalytique que 3b).../ 4 mm verre/ Y

Dans cet exemple ainsi que dans les exemples 4-7 ci-dessous, tous les empilements ont été soumis à une trempe industrielle. Sont évaluées les caractéristiques optiques des vitrages en transmission, réflexion côté « intérieur » du bâtiment (c'est-à-dire face 4 du double vitrage, dont seules les faces 1 et 2 sont



fonctionnalisées comme indiqué précédemment), réflexion côté « extérieur » du bâtiment (face 1 : verre ou  $\text{TiO}_2$ ) (transmission et réflexion lumineuses TL et RL en %, coordonnées de chromaticité  $a^*$  et  $b^*$  en transmission et réflexion sur les deux faces du vitrage, telles que mentionnées précédemment). Les résultats sont

5 consignés dans les tableaux suivants.

Tableau III.1 : transmission

Vitrage n°	TL	$a^*$	$b^*$
3a	78,9	-2,3	0,8
3b	75,0	-2,0	2,0
3c	76,8	-2,4	1,2
3d	74,1	-2,5	2,4

10

Tableau III.2: réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	$a^*$	$b^*$
3a	12,2	0,2	-2,6
3b	15,7	-1,1	-5,3
3c	14,1	0,2	-3,6
3d	16,0	0,5	-6,0

Tableau III.3: réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	$a^*$	$b^*$
3a	11,6	0,0	-5,8
3b	16,0	-1,0	-8,1
3c	13,9	0,4	-6,4
3d	15,8	0,6	-8,7

15

La comparaison des vitrages 3a et 3b indique de quelle manière l'ajout du revêtement photocatalytique est susceptible de perturber les caractéristiques optiques du vitrage : on constate ainsi une diminution de TL, une augmentation de RL substantielle sur les deux faces, et une augmentation de chromaticité en

réflexion sur les deux faces du vitrage vers le bleu-vert (valeurs négatives de  $a'$  et  $b'$ ).

Par le vitrage 3c, comparé au vitrage 3b, on récupère une partie de TL perdue, on se rapproche avantageusement à nouveau des deux RL du vitrage 3a, et de ses valeurs de colorimétrie en réflexion.

#### **EXEMPLE 4**

La méthodologie de l'exemple 3 est reprise pour les vitrages suivants (les empilements face 2 réfléchissent le rayonnement solaire, correspondant à des longueurs d'onde moyennes de l'ordre de  $1\ \mu\text{m}$ ). Dans cet exemple on désigne par X, respectivement Y, l'empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SGG Coolite ST@108, respectivement l'empilement obtenu en multipliant les épaisseurs des couches extrêmes de ce dernier par 3,7 –côté proximal du substrat verre- et 2/3 –côté distal- :

- 4a : 6 mm verre/ X
- 4b : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 150nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ X
- 4c : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 50 nm  $\text{SiO}_2$ / 12 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 71 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ X
- 4d : même empilement photocatalytique que 4b/ 6 mm verre/ Y

Dans cet exemple et dans les suivants les vitrages sont composés de deux feuilles de verre de 6 mm d'épaisseur entre lesquelles est intercalée une lame d'air de 12 mm d'épaisseur.

Les résultats sont consignés dans les trois tableaux ci-dessous.

**Tableau IV.1 : transmission**

Vitrage n°	TL	$a'$	$b'$
4a	6,6	2,1	6,8
4b	6,4	2,2	7,2
4c	6,4	2,2	6,7
4d	8,5	1,6	6,6

**Tableau IV.2 : réflexion côté intérieur**

Vitrage n°	RL	a	b
4a	34,4	-2,4	13,1
4b	34,4	-2,4	13,1
4c	34,4	-2,4	13,1
4d	28,2	-1,0	13,8

5

**Tableau IV.3 : réflexion côté extérieur**

Vitrage n°	RL	a	b
4a	39,4	-3,0	1,9
4b	41,5	-3,0	0,4
4c	41,3	-3,1	1,8
4d	39,4	-3,1	1,9

Ici, la TL est peu affectée par l'ajout de  $\text{TiO}_2$  qui procure de plus une légère diminution de couleur jaune en réflexion côté extérieur  $\text{TiO}_2$  (4b)/ verre(4a).

10

La modification de l'empilement anti-solaire (4d) apporte un gain de TL, une diminution substantielle de RL côté intérieur, accompagné d'une légère augmentation de couleur jaune en réflexion.

**EXEMPLE 5**

15

On reproduit l'exemple 4, X et Y désignant ici respectivement l'empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SGG Coolite ST® 120, et l'empilement ne différant de ce dernier qu'en multipliant par 2 l'épaisseur de la couche proximale du substrat verre:

20

5a : 6 mm verre/ X

5b : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 150 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ X

5c : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 68 nm  $\text{SiO}_2$ / 10 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 69 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ X

5d : idem 5b/ 6 mm verre/ Y

Tableau V.1 : transmission

Vitrage n°	TL	a*	b*
5a	17,2	-2,3	-3,9
5b	16,5	-2,2	-3,2
5c	16,8	-2,3	-3,9
5d	17,0	-2,2	-3,9

5

Tableau V.2 : réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a*	b*
5a	29,5	-0,3	13,7
5b	29,7	-0,3	13,4
5c	29,6	-0,3	13,6
5d	31,1	-0,5	12,8

Tableau V.3 : réflexion côté extérieur

10

Vitrage n°	RL	a*	b*
5a	32,5	-1,5	-1,1
5b	34,9	-1,6	-2,4
5c	33,8	-1,3	-1,0
5d	32,4	-1,5	-1,0

15

5c par rapport à 5b présente en regard de 5a une récupération partielle de la TL perdue ainsi que des deux RL et, notamment une récupération totale de couleur en réflexion des deux côtés, même avec une neutralité de coloration légèrement accrue.

Avec 5d, on accroît la TL récupérée, la réflexion côté intérieur est légèrement supérieure (moins bonne) tandis que la réflexion côté extérieur (TiO<sub>2</sub>) est diminuée à un niveau encore plus faible (meilleur) que la RL de 5a côté extérieur (verre).

**EXEMPLE 6**

On reproduit l'exemple précédent pour les vitrages suivants, dans lesquels X et Y désignent respectivement l'empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SGG Coollite ST®136, et l'empilement ne différant de ce dernier qu'en multipliant l'épaisseur des couches proximale et distale du substrat verre par 1,7 et 0,774 :

- 5 6a : 6 mm verre/ X
- 6b : 18 nm TiO<sub>2</sub>/ 150 nm SiO<sub>2</sub>/ 6 mm verre/ X
- 10 6c : 18 nm TiO<sub>2</sub>/ 66 nm SiO<sub>2</sub>/ 10 nm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ 57 nm SiO<sub>2</sub>/ 6 mm verre/ X
- 6d : même empilement photocatalytique que 6b/ 6 mm verre/ Y

**Tableau VI.1 : transmission**

15

Vitrage n°	TL	a	b
6a	32,6	-2,4	-3,4
6b	31,1	-2,2	-2,6
6c	31,7	-2,4	-3,2
6d	30,7	-2,1	-2,1

**Tableau VI.2 : réflexion côté intérieur**

Vitrage n°	RL	a	b
6a	22,7	-0,4	8,1
6b	23,3	-0,6	7,1
6c	23,1	-0,5	7,7
6d	27,4	-1,1	3,6

20

Tableau VI.3 : réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b
6a	21,4	-1,2	-6,4
6b	24,8	-1,6	-7,5
6c	23,4	-1,1	-6,3
6d	21,1	-1,4	-6,2

La comparaison de 6a et 6b se caractérise par une augmentation de RL  
 5 côté extérieur du vitrage et dans une moindre mesure, par une augmentation de  
 chromaticité du second par rapport au premier.

Par l'optimisation de l'empilement photocatalytique 6c, on récupère une  
 partie de la TL perdue, on rediminue substantiellement la RL côté extérieur tout en  
 récupérant la couleur en réflexion sur la même face (même avec une colorimétrie  
 10 plus neutre que 6a).

Par modification de l'empilement anti-solaire 6d, la RL côté extérieur ( $\text{TiO}_2$ )  
 est abaissée à un niveau encore inférieur à celui de 6a côté verre, et la  
 composante jaune de couleur en réflexion côté intérieur du vitrage est affaiblie par  
 rapport à celle des trois autres vitrages.

15

**EXEMPLE 7**

On reproduit l'exemple précédent avec les vitrages suivants, dans lesquels  
 X et Y désignent respectivement l'empilement anti-solaire commercialisé par la  
 20 société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SGG Coolite  
 ST®150, et l'empilement ne différant de celui-ci qu'en supprimant la couche  
 proximale du substrat verre et multipliant l'épaisseur de la couche intermédiaire  
 par 1,5 et de la couche distale par 0,68 :

7a : 6mm verre/ X

25 7b : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 150 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ X

7c : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 64 nm  $\text{SiO}_2$ / 13 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 50 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ X

7d : même empilement photocatalytique que 7b/ 6 mm verre/ Y

Tableau VII.1 : transmission

Vitrage n°	TL	a	b
7a	45,7	-2,4	-1,3
7b	43,5	-2,1	-0,3
7c	44,4	-2,3	-1
7d	33,4	-2,1	-0,4

Tableau VII.2 : réflexion côté intérieur

5

Vitrage n°	RL	a	b
7a	21,4	-1,0	1,5
7b	22,6	-1,3	0,4
7c	22,1	-1,1	1,1
7d	26,0	-1,1	2,1

Tableau VII.3 : réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b
7a	14,3	-1,1	-7,2
7b	18,4	-1,8	-8,8
7c	16,7	-1,1	-7,3
7d	17,5	-1,2	-6,8

10 On remarque notamment la quasi-récupération de couleur en réflexion côté extérieur de 7c par rapport à 7a.

**EXEMPLE 8**

15 Cet exemple concerne un empilement dit « quatre saisons », à la fois anti-solaire et bas-émissif, commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée Planistar®. A la différence des empilements de contrôle thermique des exemples précédents, mais à l'instar de ceux des exemples suivants, celui-ci n'est pas soumis à la trempe industrielle, qui est donc

effectuée, le cas échéant, avant son dépôt, sur la feuille de verre éventuellement munie de son revêtement de  $\text{TiO}_2$  et la sous-couche barrière.

On teste les vitrages

8a : 6 mm verre/ Planistar®

5 8b : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 150 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ Planistar®

8c : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 68 nm  $\text{SiO}_2$ / 8nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 58 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ Planistar®

Tableau VIII.1 : transmission

Vitrage n°	TL	a	b
8a	67,7	-4,7	3,4
8b	64,4	-4,3	4,6
8c	65,6	-4,6	3,7

10

Tableau VIII.2 : réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a	b
8a	13,7	0,4	-3,0
8b	15,5	-2,9	-6,0
8c	15,4	-0,3	-2,9

15

Tableau VIII.3 : réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b
8a	11,1	-2,6	-2,6
8b	16,3	-1,2	-4,2
8c	13,9	-2,3	-3,2

Le vitrage 8c, par rapport à 8b, restaure la coloration en réflexion côté intérieur de 8a, ainsi que du côté extérieur où la diminution de RL par rapport à 8b est d'autre part un peu plus significative.

20



**EXEMPLE 9**

L'empilement de contrôle thermique est un empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque  
5 enregistrée SKN® 154. Sont testés les vitrages

9a : 6 mm verre/ SKN® 154

9b : 18 nm TiO<sub>2</sub>/ 150 nm SiO<sub>2</sub>/ 6 mm verre/ ...idem 9a

9c : 18 nm TiO<sub>2</sub>/ 68 nm SiO<sub>2</sub>/ 8 nm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ 58 nm SiO<sub>2</sub>/ 6 mm verre/ idem 9a

10

**Tableau IX.1 : transmission**

Vitrage n°	TL	a	b
9a	49,3	-7,9	2,7
9b	47,0	-7,5	3,5
9c	47,8	-7,7	3,0

**Tableau IX.2 : réflexion côté intérieur**

Vitrage n°	RL	a	b
9a	23,0	0,7	5,9
9b	24,4	-0,2	4,9
9c	24,0	0,1	5,4

15

**Tableau IX.3 : réflexion côté extérieur**

Vitrage n°	RL	a	b
9a	19,2	-3,1	-9,2
9b	22,8	-3,2	-9,9
9c	21,6	-2,9	-9,3

Est ici particulièrement manifeste, côté extérieur, l'obtention avec 9c d'une  
20 RL intermédiaire entre celle des deux autres vitrages, et d'une composante bleue de la coloration en réflexion quasiment au même niveau qu'en l'absence de TiO<sub>2</sub> (9a).

**EXEMPLE 10**

On teste l'empilement SKN® 165B également commercialisé par la société  
5 déposante, et plus particulièrement les vitrages

10a : 6 mm verre/ SKN® 165B

10b: 18 nm TiO<sub>2</sub>/ 150 nm SiO<sub>2</sub>/ 6 mm verre/ ...idem 10a

10c : 18 nm TiO<sub>2</sub>/ 69 nm SiO<sub>2</sub>/ 9 nm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ 49 nm SiO<sub>2</sub>/ 6 mm verre/ ...idem 10a

10

**Tableau X.1 : transmission**

Vitrage n°	TL	a	b
10a	60,1	-7,5	4,2
10b	57,3	-7,2	5,1
10c	58,5	-7,5	4,7

**Tableau X.2 : réflexion côté intérieur**

Vitrage n°	RL	a	b
10a	19	2,1	1,3
10b	21,1	0,7	0,3
10c	20,2	1,5	0,8

15

**Tableau X.3 : réflexion côté extérieur**

Vitrage n°	RL	a	b
10a	15,7	-2,2	-9,8
10b	19,6	-2,6	-10,5
10c	17,9	-1,9	-10,1

20

**EXEMPLE 11**

On forme sur une feuille de verre une couche SiOC barrière à la migration des alcalins de 50 nm d'épaisseur recouverte d'une couche de 15 nm de TiO<sub>2</sub> photocatalytique par un procédé CVD en reproduisant l'exemple 5 du brevet EP 0 850 204 B1.

L'activité photocatalytique évaluée par photodégradation de l'acide stéarique suivie par transmission infra-rouge comme précédemment est de  $9.10^{-3}\text{cm}^{-1}\text{min}^{-1}$ , et de  $7.10^{-3}\text{cm}^{-1}\text{min}^{-1}$  après trempe industrielle, ce qui correspond à un maintien de la fonctionnalité dans une large et satisfaisante proportion.

Ainsi l'invention met-elle à disposition la possibilité de préparer des vitrages à revêtements photocatalytiques anti-salissures trempables et à haute activité, dans les meilleures conditions industrielles, avec des niveaux de transmission et réflexion lumineuses et des caractéristiques de colorimétrie en transmission et en réflexion aisément réglables aux valeurs recherchées par l'utilisateur.

**REVENDEICATIONS**

1. Procédé de préparation d'un matériau à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé,  
5                   notamment sous forme anatase, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 600 °C .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 630 °C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il met en œuvre  
10                   un traitement de trempe et/ou bombage d'un vitrage.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt d'un revêtement d'oxyde de titane sur une première face d'un premier substrat transparent ou semi-transparent du type verre, vitrocéramique qui, éventuellement, a été munie au préalable d'un ou  
15                   plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt, sur la seconde face dudit premier substrat transparent ou semi-transparent ou sur une seconde face appartenant à un second substrat transparent ou  
20                   semi-transparent, d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite mise en œuvre de températures excédant 600 °C est postérieure aux dépôts sur lesdites première et seconde faces.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les dépôts sur  
25                   lesdites première et seconde faces sont effectués par pulvérisation cathodique.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dépôts sur les première et seconde faces sont effectués en ligne simultanément ou quasi-  
30                   simultanément selon des directions sensiblement identiques et des sens opposés.
9. Feuille de verre dont une face au moins porte un revêtement d'un matériau comprenant de l'oxyde de titane, caractérisée en ce qu'elle est apte à être ou a été soumise à un traitement thermique à plus de 600 °C, tel que de

trempe et/ou bombage, tout en préservant l'activité photocatalytique et la qualité optique requises pour un vitrage anti-salissure.

- 5 10. Feuille de verre selon la revendication 9, caractérisée en ce que la variation moyenne colorimétrique en réflexion côté revêtement induite par le traitement thermique à plus de 600 °C,  $\Delta E$ , est d'au plus 2,8, de préférence d'au plus 2,3.
11. Vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple, comprenant une feuille de verre selon la revendication 9 ou 10.
- 10 12. Vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple, dont au moins une première face d'au moins une première feuille de verre constitutive porte un revêtement d'un matériau à propriétés photocatalytiques, obtenu conformément au procédé de la revendication 1.
- 15 13. Vitrage selon la revendication 12, caractérisé en ce que sous le revêtement d'un matériau à propriétés photocatalytiques, ladite première face porte un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles, comportant au moins une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre susceptible de résulter de l'application de températures excédant 600 °C.
- 20 14. Vitrage selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que la seconde face de ladite première feuille de verre ou une seconde face appartenant à une seconde feuille de verre constitutive porte un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles choisis parmi un empilement de contrôle thermique tel qu'anti-solaire, bas-émissif, un empilement ou une couche à fonctionnalité optique telle qu'antireflet, de
- 25 filtration du rayonnement lumineux, de coloration, diffusante, une couche d'un matériau photocatalytique anti-salissure notamment du type à haute activité, une couche hydrophile, une couche hydrophobe, un réseau de fils conducteurs ou une couche conductrice notamment chauffant, d'antenne ou anti-statique, seuls ou en combinaison.
- 30 15. Application d'un vitrage selon l'une des revendications 11 à 14 comme vitrages « auto-nettoyants », notamment anti-buée, anti-condensation et anti-salissures, notamment des vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare-brise, lunette arrière, vitres latérales d'automobiles, rétroviseurs, des vitrages pour trains, avions,

**5**

bateaux, des vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, de vitrine, de serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain, des miroirs, des écrans de systèmes d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, des vitrages électrocommandables comme des vitrages électrochromes, à cristaux liquides, électroluminescents, des vitrages photovoltaïques.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C03C17/245 C03C17/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 182 174 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 27 February 2002 (2002-02-27) abstract paragraph '0013! paragraph '0016! paragraphs '0028!, '0030! - paragraph '0032!; example 1 figure 2	1-9, 11-15
X	US 6 413 581 B1 (GREENBERG CHARLES B ET AL) 2 July 2002 (2002-07-02) abstract column 2, line 36 - line 55 column 25, line 59 - column 26, line 10 ----- -/--	1-7, 9-13,15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

20 September 2005

Date of mailing of the International search report

27/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001927

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 00/75087 A (HURST SIMON JAMES ;  PILKINGTON PLC (GB); AMMERLAAN JOHANNES  ANDREAS MA) 14 December 2000 (2000-12-14)  abstract  page 2, paragraph 2  page 5, paragraph 1 - paragraph 6  page 6, paragraph 2</p>	9,10



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/001927

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1182174	A	27-02-2002	US 2002051870 A1	02-05-2002
US 6413581	B1	02-07-2002	AT 233230 T	15-03-2003
			AU 737164 B2	09-08-2001
			AU 6698698 A	12-10-1998
			BR 9808337 A	16-05-2000
			CA 2283222 A1	24-09-1998
			CN 1493539 A	05-05-2004
			CN 1131183 C	17-12-2003
			DE 69811640 D1	03-04-2003
			DE 69811640 T2	16-10-2003
			DK 966409 T3	16-06-2003
			EP 0966409 A1	29-12-1999
			ES 2195323 T3	01-12-2003
			HK 1028014 A1	24-09-2004
			ID 23383 A	20-04-2000
			JP 3676824 B2	27-07-2005
			JP 2000513695 T	17-10-2000
			PL 335736 A1	08-05-2000
			PT 966409 T	30-06-2003
			SK 119299 A3	11-12-2000
			TR 9902245 T2	21-11-2000
			TR 200401194 T2	21-10-2004
			WO 9841480 A1	24-09-1998
			US 6027766 A	22-02-2000
WO 0075087	A	14-12-2000	AU 775906 B2	19-08-2004
			AU 5092400 A	28-12-2000
			BR 0011382 A	05-03-2002
			CA 2375662 A1	14-12-2000
			CN 1354732 A	19-06-2002
			CZ 20014395 A3	17-09-2003
			EA 4759 B1	26-08-2004
			EP 1198431 A1	24-04-2002
			HU 0203433 A2	28-04-2003
			JP 2003501338 T	14-01-2003
			MX PA01012578 A	10-09-2003
			PL 352478 A1	25-08-2003
			TR 200103541 T2	21-06-2002
			TW 591116 B	11-06-2004
			US 6840061 B1	11-01-2005
			ZA 200109801 A	28-02-2003

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/001927

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C03C17/245 C03C17/34

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 182 174 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 27 février 2002 (2002-02-27) abrégé alinéa '0013! alinéa '0016! alinéas '0028!, '0030! - alinéa '0032!; exemple 1 figure 2	1-9, 11-15
X	US 6 413 581 B1 (GREENBERG CHARLES B ET AL) 2 juillet 2002 (2002-07-02) abrégé colonne 2, ligne 36 - ligne 55 colonne 25, ligne 59 - colonne 26, ligne 10	1-7, 9-13,15

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 septembre 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/09/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Picard, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/001927

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>WO 00/75087 A (HURST SIMON JAMES ;  PILKINGTON PLC (GB); AMMERLAAN JOHANNES  ANDREAS MA) 14 décembre 2000 (2000-12-14)  abrégé  page 2, alinéa 2  page 5, alinéa 1 - alinéa 6  page 6, alinéa 2  -----</p>	9, 10

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR2004/001927

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1182174	A	27-02-2002	US 2002051870 A1	02-05-2002
US 6413581	B1	02-07-2002	AT 233230 T	15-03-2003
			AU 737164 B2	09-08-2001
			AU 6698698 A	12-10-1998
			BR 9808337 A	16-05-2000
			CA 2283222 A1	24-09-1998
			CN 1493539 A	05-05-2004
			CN 1131183 C	17-12-2003
			DE 69811640 D1	03-04-2003
			DE 69811640 T2	16-10-2003
			DK 966409 T3	16-06-2003
			EP 0966409 A1	29-12-1999
			ES 2195323 T3	01-12-2003
			HK 1028014 A1	24-09-2004
			ID 23383 A	20-04-2000
			JP 3676824 B2	27-07-2005
			JP 2000513695 T	17-10-2000
			PL 335736 A1	08-05-2000
			PT 966409 T	30-06-2003
			SK 119299 A3	11-12-2000
			TR 9902245 T2	21-11-2000
			TR 200401194 T2	21-10-2004
			WO 9841480 A1	24-09-1998
			US 6027766 A	22-02-2000
WO 0075087	A	14-12-2000	AU 775906 B2	19-08-2004
			AU 5092400 A	28-12-2000
			BR 0011382 A	05-03-2002
			CA 2375662 A1	14-12-2000
			CN 1354732 A	19-06-2002
			CZ 20014395 A3	17-09-2003
			EA 4759 B1	26-08-2004
			EP 1198431 A1	24-04-2002
			HU 0203433 A2	28-04-2003
			JP 2003501338 T	14-01-2003
			MX PA01012578 A	10-09-2003
			PL 352478 A1	25-08-2003
			TR 200103541 T2	21-06-2002
			TW 591116 B	11-06-2004
			US 6840061 B1	11-01-2005
			ZA 200109801 A	28-02-2003